

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 1 月 3 日 (03.01.2003)

PCT

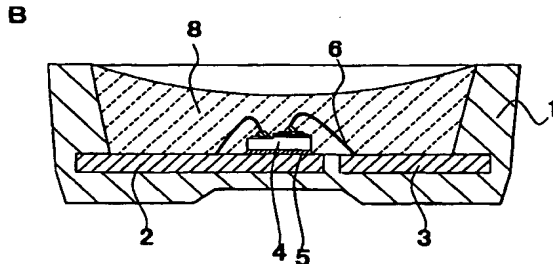
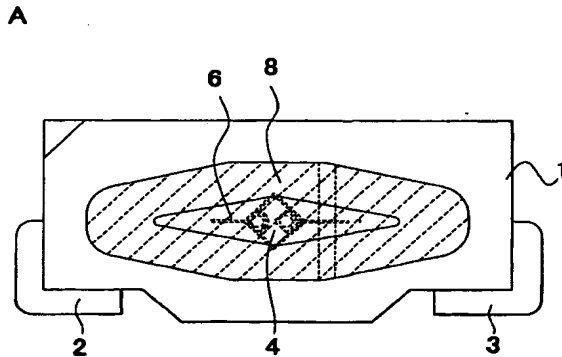
(10) 国際公開番号  
WO 03/001612 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01L 33/00, 23/29, (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日亜化学工業株式会社 (NICHIA CORPORATION) [JP/JP]; 〒774-8601 徳島県 阿南市 上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 Tokushima (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/06176
- (22) 国際出願日: 2002 年 6 月 20 日 (20.06.2002) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 幸田 滋嗣 (KOURA, Shigetsugu) [JP/JP]; 〒774-8601 徳島県 阿南市 上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 日亜化学工業株式会社内 Tokushima (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2001-187294 2001 年 6 月 20 日 (20.06.2001) JP  
特願2002-72142 2002 年 3 月 15 日 (15.03.2002) JP
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,

[続葉有]

(54) Title: SEMICONDUCTOR DEVICE AND ITS FABRICATION METHOD

(54) 発明の名称: 半導体装置とその形成方法



(57) Abstract: A semiconductor device comprising a semiconductor chip, a package having a recess where the semiconductor chip is contained, and a sealing member placed in the recess, characterized in that the sealing member is a cured composition containing, as essential components, a translucent polymer resin having a hydrophilic main chain and a hydrophobic side chain, and a diffusing agent capable of absorbing at least the polymer resin. Such a semiconductor device has an excellent inside reliability and has a shape immune to external influence. The semiconductor device can be fabricated with good yield by a fabrication method characterized by comprising a first step of preparing a curing composition liquid containing, as essential components, a translucent polymer resin having a hydrophilic main chain and a hydrophobic side chain and a diffusing agent capable of absorbing the translucent polymer resin, a second step of injecting the curing composition liquid into the recess of the package to the level flush with the upper face of the package, and a third step of curing the curing composition liquid by heat treatment.

[続葉有]

WO 03/001612 A1



LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

(57) 要約:

半導体素子と、該半導体素子が収納された凹部を有するパッケージと、前記凹部内に充填された封止部材と、を有する半導体装置であって、前記封止部材は、親水性主鎖と疎水性側鎖とを有する透光性ポリマー樹脂と、少なくとも前記ポリマー樹脂を吸収することが可能な拡散剤と、を必須成分とする硬化性組成物の硬化物であることを特徴とする。このような構成を有する半導体装置は、内部において優れた信頼性を有していると共に、外部からの影響を受けにくい形状を有している。またこのような半導体装置は、親水性主鎖と疎水性側鎖とを有する透光性ポリマー樹脂と該透光性ポリマー樹脂を吸収することが可能な拡散剤とを必須成分とする硬化性組成物液を調整する第一の工程と、前記硬化性組成物液を前記パッケージの凹部内にパッケージ上面とほぼ同一平面のラインまで注入する第二の工程と、熱処理を施し前記硬化性組成物液を硬化させる第3の工程と、とを有することを特徴とする形成方法により、歩留まり良く得ることができる。

1  
明 細 書

半導体装置とその形成方法

技術分野

- 5       本発明は、スイッチ内照明、フルカラーディスプレイ、液晶バックライト等の光源として用いられる半導体装置に関し、特に信頼性に優れた発光装置に関するものである。

背景技術

- 10       今日、高輝度、高出力な半導体素子や小型且つ高感度な発光装置が開発され種々の分野に利用されている。このような発光装置は小型、低消費電力や軽量などの特徴を生かして、例えば、光プリンターヘッドの光源、液晶バックライト光源、各種メータの光源や各種読み取りセンサーなどに利用されている。

- 15       このような発光装置は、例えば、半導体素子を収納可能な凹部を有し、該凹部底面から正及び負のリード電極が一方の主面が露出するように挿入され一体成形されたパッケージを用い、前記凹部底面から露出されたリード電極上に半導体素子としてLEDチップがダイボンドされ、LEDチップの各電極とパッケージに設けられたリード電極とが金線等により電氣的に接続されている。また凹部内にてLEDチップ及び金線が封止部材である樹脂にて被覆されている。これにより、  
20       パッケージ内部の構成部材は水分や外力などの外部環境から保護され、極めて信頼性の高い発光装置が得られる。

- 25       現在、技術の飛躍的な進歩により、LEDチップの高出力化および短波長化が実現されている。このようなLEDチップは、大電流を投下することにより高出力の光を放出することが可能な反面、発光時に高温の発熱を伴う。これに起因して、LEDチップ近傍に配置される封止樹脂の変色劣化が生じる。特に、前記LEDチップ近傍に配置される封止部材として、熱に弱い炭素-炭素の二重結合を有する透光性有機部材を用いると、結合が切れて黄変し光学特性が損なわれる。また、各部材の熱膨張率の差により、ワイヤ断線や各部材にクラックが発生し、

## 2

使用経過時間が増すにつれて急激に信頼性が低下する傾向にある。

そこで、近紫外領域の光を発光し高熱を発生する発光素子を使用する場合、近紫外領域の光に対する耐光性および耐熱性に優れ、熱応力に対して可塑性を有するシリコーン樹脂が好適に用いられている。シリコーン樹脂の主骨格は、光劣化  
5 の原因となる炭素—炭素間の2重結合を有していないため、電子遷移吸収がおこりにくく、長時間光が照射されてもほとんど劣化しない。また、柔軟性に優れているため、熱応力による半導体装置の損傷を防止することができる。

一方、シリコーン樹脂を主体とする硬化物は、柔軟性に優れている場合、降下物表面は機械的強度が弱くタック性を有している。また、シリコーン樹脂は熱に  
10 対して高い安定性を有しており、シリコーンを主体とする硬化物の形状は、硬化過程において熱収縮することではなく硬化前の充填時に決定する。このため、上述の如く凹部を有するパッケージにシリコーン樹脂からなる封止部材を設ける場合、シリコーン樹脂充填量は、表面が外部と接触しないように微調整する必要がある。具体的には、前記パッケージの端部外郭上面より一段下がった位置までシリコーン樹脂を主体とする組成物を注入し熱硬化することで、タック性を有する表面が  
15 外部と接触することを抑制している。これにより、信頼性の高い発光装置が得られる。

しかしながら、より小型化・薄型化の発光装置が望まれている現在において、上記のように凹部を有するパッケージ内にシリコーン樹脂組成物を微調整して充  
20 填することは、非常に困難であり、作業効率が悪く良好な歩留まりが得られない。

## 発明の開示

本発明は、上述の問題を解決するために為されたものであり、高い信頼性と良好な光学特性を有する小型化半導体装置を歩留まり良く得ることを目的とする。

25 本発明者は種々の実験の結果、優れた熱安定性を有し硬化前後において体積が変化しない樹脂を主体とする熱硬化性組成物の硬化物材料に、吸油量が調整可能な拡散剤を添加して硬化すると、前記熱硬化性組成物の体積を熱硬化過程において減少させることが可能であることを見だし、本発明を成すに至った。

## 3

本発明の半導体装置は、半導体素子と、該半導体素子が収納された凹部を有するパッケージと、前記凹部内に充填された封止部材と、を有する半導体装置であって、

5 前記封止部材は、親水性主鎖と疎水性側鎖とを有する透光性ポリマー樹脂と、少なくとも前記ポリマー樹脂を吸収することが可能な拡散剤と、を必須成分とする硬化性組成物の硬化物であることを特徴とする。

このように構成された半導体装置は、優れた信頼性と光学特性とを有し、歩留まり良く得ることができる。

10 また、本発明の半導体装置において、前記封止部材の硬度は、5 shore (A) ~ 80 shore (D) であることが好ましく、これにより、大電流の投下を可能とし、高出力の半導体装置が得られる。

また、本発明の半導体装置において、前記封止部材の上面は、端部から中央部にかけて放物線状の凹みを有することが好ましく、これにより、タック性を有する前記上面が、実装時等に外部と接触することをさらに抑制することができる。  
15 また、前記封止部材が透光性である場合、一面均一に発光することが可能な発光装置が得られる。

また、本発明の半導体装置において、前記拡散剤は、針状もしくは柱状の形状を有していることが好ましく、これにより、拡散剤のポリマー樹脂吸収率が高まり、少量の拡散剤量にて所望とする封止部材形状を実現することができる。

20 また、本発明の半導体装置において、前記拡散剤はあられ石型結晶であることが好ましく、これにより良好に光が拡散され、均一に発光することが可能な半導体装置が得られる。

また、本発明の半導体装置において、前記拡散剤は、平均粒子径値が0.1  $\mu$ m ~ 5.0  $\mu$ m であることが好ましく、これにより、色むらが抑制され均一で且つ高い光度にて発光することが可能な半導体装置が得られる。  
25

また、本発明の半導体装置において、前記拡散剤の屈折率は、前記発光素子の屈折率より低く且つ前記透光性ポリマー樹脂の屈折率より高いことが好ましく、これにより、半導体素子から発光される光を内部に密閉することなく良好に外部

## 4

へ取り出すことができ、高い光度が得られる。

また、本発明の半導体装置において、前記封止部材は、前記半導体素子側から前記拡散剤の含有量の多い第一の層と前記第一の層より前記拡散剤の含有量の少ない第二の層とを有し、前記発光素子の表面は前記第一の層にてほぼ被覆されて  
5 いることが好ましい。これにより、半導体素子から発光される光の取り出し効率を高くすることができる。

また、本発明の半導体装置において、前記封止部材は、半導体素子から発光される光の少なくとも一部を吸収し異なる波長を有する光を発光することが可能な蛍光物質を含有させることも可能であり、これにより発光装置間の色バラツキが  
10 少なく均一に発光することが可能な色変換型半導体装置が得られる。

また、本発明の半導体装置において、前記蛍光物質の屈折率は、前記発光素子の屈折率より低く且つ前記拡散剤の屈折率より高いことが好ましく、これにより、半導体素子から発光される光の取り出し効率を向上させることができる。

また、本発明の半導体装置において、前記蛍光物質と前記発光素子との屈折率差は、前記蛍光物質と前記拡散剤との屈折率差とほぼ等しいことが好ましく、これにより、混色性に優れた発光装置が得られる。  
15

また、本発明の半導体装置において、透光性ポリマー樹脂、拡散剤、および蛍光物質を必須成分とする硬化性組成物を硬化させてなる封止部材は、前記半導体素子と前記第一の層との間に前記蛍光物質を含有する色変換層を有することが好ましい。つまり、前記半導体素子の表面に、蛍光物質を含有する色変換層、拡散剤の含有量の多い第一の層、そして前記第一の層より拡散剤の含有量の少ない第二の層、が順次積層されていることが好ましく、これにより、半導体素子から発光される光と、前記色変換層にて前記光の一部が吸収され変換された光とが、前記第一の層にて反射散乱され良好に混色される。次に第二の層を通過することにより混色光の指向性が改善される。この効果は、粒径が大きい蛍光物質、とくに中心粒径が  $15 \mu\text{m}$  から  $50 \mu\text{m}$  である蛍光物質を使用した際に顕著に現れ、高輝度で且つ均一に発光することが可能な発光装置が得られる。  
20  
25

また、本発明の半導体装置の形成方法は、半導体素子と、該半導体素子を収納

## 5

することが可能な凹部を有するパッケージと、前記凹部内に充填された封止部材と、を有する発光装置の形成方法であって、

親水性主鎖と疎水性側鎖とを有する透光性ポリマー樹脂と該透光性ポリマー樹脂を吸収することが可能な拡散剤とを必須成分とする硬化性組成物液を調整する

5 第一の工程と、

前記硬化性組成物液を前記パッケージの凹部内にパッケージ上面とほぼ同一平面のラインまで注入する第二の工程と、

熱処理を施し前記硬化性組成物液を硬化させる第3の工程と、  
を有することを特徴とする。これにより、信頼性及び光学特性の優れた半導体装置を量産性良く得ることができる。

10

#### 図面の簡単な説明

図1は本発明の発光装置を示す模式的平面図及び模式的断面図である。

図2は本発明の他の発光装置を示す模式的平面図及び模式的断面図である。

15 図3は本発明の他の発光装置を示す模式的平面図及び模式的断面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、図面を参照にしながら、本発明に係る実施の形態について説明する。

20 図1は、本発明の形態であるSMD型発光ダイオードの模式的平面図および模式的断面図である。凹部を有し、該凹部底面から一対のリード電極2、3の各先端部表面が露出された樹脂製パッケージ1を用いている。前記凹部底面に発光素子4が載置され、該発光素子4の各電極と前記各リード電極先端部とがそれぞれ金線ワイヤ6にて電氣的に接続されている。前記発光素子4は、サファイア基板上に窒化ガリウムであるバッファ層を介して窒化物半導体 ( $Al_xGa_yIn_zN$ ,  $0 \leq X \leq 1$ ,  $0 \leq Y \leq 1$ ,  $0 \leq Z \leq 1$ ,  $X+Y+Z=1$ ) からなるpn接合が形成されてなる。このように設置された発光素子4は、親水性主鎖と疎水性側鎖とを有する透光性ポリマー樹脂に少なくとも前記ポリマー樹脂を吸収する度合いを調整することが可能な拡散剤が攪拌されて得られた硬化性組成物の硬化物8

25

## 6

にて覆われている。以下、本発明の実施の形態における各構成について詳述する。

(半導体素子4)

本発明において半導体素子4は、特に限定されないが、本実施の形態では発光素子を用い、外部へ光を放出する発光装置を形成している。本実施の形態において、  
5 蛍光物質を共に用いる場合、該蛍光物質を効率よく励起することが可能な光を発光する発光層を有する発光素子が好ましい。このような発光素子として、 $ZnSe$ や $GaN$ など種々の半導体を挙げることができるが、蛍光物質を効率良く励起できる短波長を発光することが可能な窒化物半導体( $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$ ,  $0 \leq X$ ,  $0 \leq Y$ ,  $X+Y \leq 1$ )が好適に挙げられる。また、前記窒化物半導体に、  
10 所望に応じてボロンやリンを含有させることもできる。半導体層の構造としては、 $MIS$ 接合、 $PIN$ 接合や $pn$ 接合などを有するホモ構造、ヘテロ構造あるいはダブルヘテロ構成のものが挙げられる。このような半導体層は、材料やその混晶度によって発光波長を種々選択することができる。また、半導体活性層を量子効果が生ずる薄膜に形成させた単一量子井戸構造や多重量子井戸構造とすることもできる。  
15

窒化物半導体を使用した場合、半導体用基板にはサファイア、スピネル、 $SiC$ 、 $Si$ 、 $ZnO$ 、 $GaN$ 等の材料が好適に用いられる。結晶性の良い窒化物半導体を量産性よく形成させるためにはサファイア基板を用いることが好ましい。このサファイア基板上に $MOCVD$ 法などを用いて窒化物半導体を形成させることが  
20 できる。例えば、サファイア基板上に $GaN$ 、 $AlN$ 、 $GaAlN$ 等のバッファ層を形成し、その上に $pn$ 接合を有する窒化物半導体を形成させ、半導体素子とする。また基板上に半導層を積層した後、基板を取り除き、基板を有しない半導体素子とすることも可能である。

窒化物半導体を使用した $pn$ 接合を有する半導体素子例として、バッファ層上に、  
25  $n$ 型窒化ガリウムで形成した第1のコンタクト層、 $n$ 型窒化アルミニウム・ガリウムで形成させた第1のクラッド層、窒化インジウム・ガリウムで形成した活性層、 $p$ 型窒化アルミニウム・ガリウムで形成した第2のクラッド層、 $p$ 型窒化ガリウムで形成した第2のコンタクト層を順に積層させたダブルヘテロ構成な



どが挙げられる。窒化物半導体は、不純物をドーピングしない状態でn型導電性を示す。発光効率を向上させるなど所望のn型窒化物半導体を形成させる場合は、n型ドーパントとしてSi、Ge、Se、Te、C等を適宜導入することが好ましい。一方、p型窒化物半導体を形成させる場合は、p型ドーパントであるZn、Mg、Be、Ca、Sr、Ba等をドーピングさせる。窒化物半導体は、p型ドーパントをドーピングしただけではp型化しにくいいため、p型ドーパント導入後に炉による加熱やプラズマ照射等により低抵抗化させることが好ましい。電極形成後、半導体ウェハーからチップ状にカットさせることで窒化物半導体からなる半導体素子を形成させることができる。また、パターニングにより、各電極のボンディング部のみを露出させ素子全体を覆うようにSiO<sub>2</sub>等からなる絶縁性保護膜を形成すると、小型化半導体装置を信頼性高く形成することができる。

本発明の発光装置において、白色系を発光させる場合は、蛍光物質からの発光波長との補色関係や透光性樹脂の劣化等を考慮して、半導体素子の発光波長は400nm以上530nm以下が好ましく、420nm以上490nm以下がより好ましい。さらに半導体素子の励起効率および蛍光物質の発光効率を向上させるためには、半導体素子の発光波長は450nm以上475nm以下が好ましい。

また、本発明の封止部材に用いられる樹脂は、比較的紫外線により劣化されにくく、400nmより短い紫外線領域或いは可視光の短波長領域を主発光波長とする半導体素子を用いることも可能である。また、このような近紫外線領域の波長を発光する発光素子と、その波長の一部を吸収して他の波長を発光することが可能な蛍光物質と、を組み合わせることにより、色ムラの少ない色変換型発光装置を得ることができる。このような色変換型発光装置の発光色は、蛍光物質から放出された光のみを利用するため、比較的簡単に色調整を行うことができる。特に、紫外領域の波長を発光する半導体素子を利用する場合、可視光を発光する半導体素子を用いた場合と比較して、各半導体素子間の波長などのバラツキを吸収し蛍光物質の発光色のみによって色度を決定できるため、量産性を向上させることができる。

(封止部材8)

## 8

本実施の形態において、上記の半導体素子が配置されたパッケージの凹部内に表面が発光面となる封止部材が設けられる。前記封止部材は、親水性主鎖と疎水性側鎖からなる透光性ポリマー樹脂と、該ポリマー樹脂を吸収することが可能な拡散剤と、を有する硬化性組成物の硬化物にて構成されており、前記封止部材の

5 上面は前記パッケージの外郭上面より下方の内側に位置している。

このような封止部材は、例えば、上記ポリマー樹脂と吸油可能な拡散剤とを有する液状硬化性組成物を、例えば発光素子が配置された凹部型パッケージ内の、前記凹部の両端部上面と同一平面ライン又はそれ以上のラインまで充填させた後、熱処理により硬化させると、硬化物は硬化前と比較して体積が減少し、得られた

10 硬化物の上面高さは前記凹部の両端部上面より下方となる。このように、本来、熱処理により硬化収縮することのない樹脂を主体とする組成物に、吸油可能な拡散剤を共存させることにより、前記組成物の体積を硬化反応中に減少させることができる。これにより、硬化物表面がタック性を有する組成物を使用した際にも、前記組成物の充填量を微調整することなく、前記表面をパッケージの外郭より内

15 側とすることができる。これにより、内部および外部双方において信頼性の高い発光装置が得られる。

このように本発明の封止部材は、透光性ポリマー樹脂と上記拡散剤を必須成分とする硬化性組成物液を凹部パッケージの外郭上面とほぼ同一平面ラインに充填させ、熱硬化するだけで容易に得ることができ、充填量を見た目により微調整する

20 必要がない。またパッケージの容積により封止部材の充填量が定まり、また拡散剤の表面処理の度合いおよび含有量により前記封止部材の硬化前から硬化後への体積収縮率が定まるため、各半導体装置における封止部材の体積を一定とすることができる。これにより量産性及び歩留まりが向上される。このように本発明に用いられる拡散剤は、高い信頼性を有する樹脂を用いた封止部材を、所望とする

25 厚さに容易に形成することができる。特に本発明では、熱安定性の高いポリマー樹脂を必須成分とする熱硬化性組成物を用いることにより、信頼性の高い半導体装置を量産性良く形成することができる。

また、半導体装置の発光面となる前記封止部材の上面は、滑らかで且つ両端部

から中央部にかけて放物線状に凹んだ形状とすることが好ましく、これにより、信頼性が高く且つ光学特性の優れた半導体装置が得られる。さらに前記凹みは、長軸及び短軸にてほぼ左右対称であることが好ましく、これにより、良好な指向特性を有する発光装置が得られる。このような発光面は、熱安定性の高い親水性主鎖と疎水性主鎖からなるポリマー樹脂と吸油量の調整可能な拡散剤とを必須成分とする組成物を用い、硬化過程において前記ポリマー樹脂の体積減少させることにより容易に得ることができる。

一方、前記拡散剤を用いず、熱安定性の高い親水性主鎖と疎水性主鎖からなるポリマー樹脂を必須成分とする組成物を前記パッケージ凹部内に少なめに注入し、封止部材を形成すると、各半導体装置において前記ポリマー樹脂の注入量を一定にすることは困難であり、各半導体装置間において封止部材の膜厚にバラツキが生じる。また、前記封止部材を粘度の高い樹脂組成物を硬化させて形成した場合、前記封止部材の上面は凸凹になる傾向にあり、色むらや指向特性のバラツキの原因となる。また、前記ポリマー樹脂に蛍光物質等を含有させた場合、各発光装置間において色バラツキが生じる。

このように本発明では、前記ポリマー樹脂と前記拡散剤を必須とする硬化性組成物を、常にパッケージの容積全体を封止するように注入させるため、一定量の硬化性組成物を各半導体装置に注入させることができる。これにより、蛍光物質や顔料を含有させても色バラツキが少なく歩留まりの優れた半導体装置が得られる。

ここで、本実施の形態の半導体装置における封止部材の具体的形成方法を述べる。

#### 1. 第一の工程

前記透光性ポリマー樹脂として、粘度が $7000\text{ mPa}\cdot\text{S}$ で且つ屈折率が $1.53$ であるシリコーン樹脂を用い、前記シリコーン樹脂を主体とするシリコーン樹脂組成物に平均粒子径が $1.0\text{ }\mu\text{m}$ で且つ吸油量が $70\text{ ml}/100\text{ g}$ である軽質炭酸カルシウムを攪拌させる。

(透光性ポリマー樹脂)

## 10

本発明でもちいられる、親水性主鎖と疎水性側鎖からなる透光性ポリマー樹脂を主体とする硬化性組成物の硬化物は、前記親水性主鎖の性質により優れた耐光性、柔軟性、および熱安定性を有している。このような樹脂として、例えば、シロキサン結合を骨格としそのケイ素元素に有機基が直接結合したシロキサン系シリコーン樹脂が挙げられる。シロキサン系シリコーン樹脂に用いられる有機基は、耐熱性の観点からみてメチル基とフェニル基を用いることが好ましく、ジメチルシロキサン系シリコーン樹脂、フェニルシロキサン系シリコーン樹脂、フェニルメチルシロキサン系シリコーン樹脂を好適に用いることができ、特に窒化物系半導体素子を使用する場合、フェニルメチルシロキサン系シリコーン樹脂を用いると、良好に光を取り出すことができ好ましい。

前記透光性ポリマー樹脂の粘度は、作業性の観点からみて、 $2000\text{ mPa}\cdot\text{s} \sim 20000\text{ mPa}\cdot\text{s}$  が好ましく、より好ましくは  $3000\text{ mPa}\cdot\text{s} \sim 10000\text{ mPa}\cdot\text{s}$  である。

前記透光性ポリマー樹脂中に前記拡散剤を含有し攪拌した際、熱が生じ樹脂は熱せられ不安定な状態となりがちであるため、樹脂は充填する前に温度が定温に戻り安定するまで一定時間放置することが好ましい。熱安定性が高く且つ前記範囲の粘度を有する樹脂を用いることにより、攪拌した後に一定時間放置しても樹脂中での前記拡散剤の分散状態を好ましい状態で維持することが可能となる。これにより、信頼性および歩留まりが向上される。

また、硬化後の硬度は、 $5\text{ shore (A)} \sim 80\text{ shore (D)}$  が好ましく、より好ましくは  $5\text{ shore (A)} \sim 40\text{ shore (D)}$  である。これにより内部応力によるワイヤ切れや各部材のクラックを防止することができる。このように熱安定性に優れ且つ柔軟性に優れた樹脂を用いることにより、大電流の投下を可能とし、高輝度に発光することが可能な半導体装置が得られる。

また、上記半導体素子（屈折率2）と共に用いることを考慮し、前記ポリマー樹脂の屈折率は  $1.4 \sim 1.65$  であることが好ましい。本発明では、シリコーン樹脂等の親水性主鎖と疎水性主鎖からなる透光性ポリマー樹脂を使用するが、用いるポリマー樹脂は特に限定されず、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン

## 11

樹脂、ジアリルフタレート樹脂、フッ素樹脂、等を用いることも可能である。

(拡散剤)

5 本発明では、上記ポリマー樹脂を主体とする硬化性組成物中に、少なくとも前記ポリマー樹脂を吸収することが可能な拡散剤として、吸油可能な拡散剤を用いている。本発明で用いられる具体的拡散剤として、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、タルク、ホワイトカーボン、炭酸マグネシウム、含水硅酸アルミニウム・マグネシウム、硫酸バリウム等があげられる。

10 本発明で用いられる拡散剤の形状は、六方晶形等の立方形、紡錘形、破碎形、針状もしくは柱状等の棒状等、種々の構造のものを用いることができる。特に針状もしくは柱状等の棒状を有する拡散剤を用いることが好ましく、このような拡散剤をポリマー樹脂中に分散しパッケージ凹部内に充填すると、前記拡散剤は面積の広い表面が発光素子と対向した状態で沈降する。さらに小さい粒子を有する拡散剤を用いた場合、前記拡散剤はそれぞれの粒子間引力により一方の先端部が一箇所において凝集し他方の先端部間はそれぞれ離間した凝集体となる。このよ  
15 うな凝集体は、封止部材を厚み方向において良好に収縮させることができる他、各粒子間および各凝集体間に一定の距離を設けることができるため、光取り出し効率を妨げることなく良好に光を拡散することができる。

20 また、拡散剤の粒径は、平均粒子径が $0.1\mu\text{m}$ ～ $5.0\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、より好ましくは $1.0\mu\text{m}$ ～ $2.5\mu\text{m}$ であることが好ましい。このような平均粒子径値を有する拡散剤は、硬化時の熱作用により前記ポリマー樹脂を効率よく吸収することができる。

ここで、本明細書において平均粒子径とは、空気透過法を基本原理としたサブ  
25 シープサイザー法によって測定されたものである。また、拡散剤が破碎形、針状、もしくは柱状等の棒状結晶等の場合、透過型電子顕微鏡法により測定される長辺長は $1.0\mu\text{m}$ ～ $3.0\mu\text{m}$ が好ましい。

また前記拡散剤は、前記半導体素子の屈折率よりも低く前記ポリマー樹脂よりも高い屈折率を有することが好ましく、これにより光の取り出し効率が向上され好ましい。特に、炭酸カルシウムからなる拡散剤は、あられ型（アラゴナイト型）

## 12

結晶の拡散剤を用いることが好ましく、これにより拡散剤にて光を良好に屈折させることができる。

前記透光性ポリマー樹脂の体積減少率は、前記拡散剤の含有量を調整する他、前記拡散剤に施す表面処理の程度によって調整することが可能である。このような拡散剤の表面処理は、 $Al_2O_3$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Si$ 等を用いて施すことができる。拡散剤は、表面処理を施す度合いが大きいほど吸油量が小さくなる傾向にある。また、本発明における透光性ポリマー樹脂は、表面処理を殆ど行わず用いることが好ましく、これにより少ない含有量にて前記透光性ポリマー樹脂の体積を大幅に減少させることができる。つまり、拡散剤の上記透光性ポリマー樹脂の吸収量と吸油量とは、相互関係にあると考えら、前記拡散剤の含有量を増すほど前記透光性ポリマー樹脂を主体とする封止部材の硬化前後における体積減少率は大きくなる。このように、樹脂の所望とする体積減少量に合わせて拡散剤を調整して用いることができ、本発明はあらゆる容積サイズのパッケージを利用した半導体装置に適応することが可能である。

拡散剤の吸油量は、表面処理を施していない状態で、 $30\text{ ml} / 100\text{ g} \sim 150\text{ ml} / 100\text{ g}$ であることが好ましく、より好ましくは $50\text{ ml} / 100\text{ g} \sim 150\text{ ml} / 100\text{ g}$ である。これにより後に表面処理を行うことで幅広い吸油量の設定が可能となる。本明細書において吸油量とは、日本工業規格(JIS K 5101)の吸油量試験法により測定された値とする。

また拡散剤の封止部材中における含有量は、 $0.5\% \sim 5\%$ が好ましく、これにより、発光素子の光取り出し効率を低下させることなく発光装置の光度、信頼性、および作業性を向上させつつ、上記硬化性組成物の体積を熱処理後において減少させることができる。

## 2. 第二および第三の工程

得られた硬化性組成物液を一定時間放置して樹脂の熱を定温に戻した後、発光措置が配置されたパッケージ凹部内に前記凹部の端部上面とほぼ同一平面ラインまで注入し(第二の工程)、加熱硬化させる(第三の工程)。この加熱硬化過程において、軽質炭酸カルシウムの何らかの作用により、充填後の前記硬化性組成物

の体積が減少される。こうして得られた硬化物である封止部材の表面は、端部上面から中央部にかけて放物線状の凹部を有する形状となる。前記凹部は、長軸及び短軸においてほぼ左右対称である。

- 上記作用は、おそらく、軽質炭酸カルシウムの吸油量の割合が、加熱硬化過程において促進され、前記シリコーン樹脂の一部が軽質炭酸カルシウムにより吸収されていると思われる。また、軽質炭酸カルシウムの体積は、前記樹脂を吸収した後も増加することなく、ほぼ一定であると考えられる。もしくは、軽質炭酸カルシウムのシリコーン樹脂吸収による体積増加率よりも前記シリコーン樹脂の体積減少率が高いと考えられる。これにより、硬化後の封止部材の体積は充填時よりも減少し、結果、硬化収縮された封止部材表面はパッケージ凹部両端部の上面から中央部にかけて放物線状で且つ発光面からみて長軸及び短軸に対してほぼ左右対称な凹部となる。これにより、良好な発光面が得られ優れた指向特性を有する半導体装置が得られる。また前記表面は、前記パッケージ凹部両端部の上面より下方に形成されるため、前記表面が検査や実装中にて外部に接触することを抑制でき、信頼性の高い半導体装置が得られる。

(蛍光物質 8)

- 本実施の形態の半導体装置は、封止部材中に蛍光物質 8 を含有させてもよい。ここで、本発明で用いられる蛍光物質について詳述する。本発明では、各構成部材に無機傾向物質や有機蛍光物質等、種々の蛍光物質を含有させることが出来る。このような蛍光物質の一例として、無機蛍光物質である希土類元素を含有する蛍光物質がある。希土類元素含有蛍光物質として、具体的には、Y、Lu、Sc、La、Gd、およびSmの群から選択される少なくとも1つの元素と、Al、Ga、およびInの群から選択される少なくとも1つの元素とを有するガーネット(ざくろ石)型蛍光体が挙げられる。

- 本実施の形態の半導体装置に用いた蛍光物質は、窒化物系半導体から発光層とする半導体半導体素子から発光された光を、励起させて異なる波長の光を発光できるセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質をベースとしたものである。具体的なイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質

14

としては、 $YAlO_3 : Ce$ 、 $Y_3Al_5O_{12} : Ce$  (YAG:Ce) や  $Y_4Al_2O_9 : Ce$ 、更にはこれらの混合物などが挙げられる。イットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質にBa、Sr、Mg、Ca、Zn、Prの少なくとも一種が含有されていてもよい。また、Siを含有させることによって、結晶成長の反応を抑制し蛍光物質の粒子を揃えることができる。

本明細書において、Ceで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光物質は特に広義に解釈するものとし、イットリウムの一部あるいは全体を、Lu、Sc、La、Gd及びSmからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素に置換され、あるいは、アルミニウムの一部あるいは全体をBa、Tl、Ga、Inの何れが又は両方で置換され蛍光作用を有する蛍光体を含む広い意味に使用する。

更に詳しくは、一般式  $(Y_z Gd_{1-z})_3 Al_5 O_{12} : Ce$  (但し、 $0 < z \leq 1$ ) で示されるフォトルミネッセンス蛍光体や一般式  $(Re_{1-a} Sm_a)_3 Re' O_{12} : Ce$  (但し、 $0 \leq a < 1$ 、 $0 \leq b \leq 1$ 、Reは、Y、Gd、La、Scから選択される少なくとも一種、Re' は、Al、Ga、Inから選択される少なくとも一種である。) で示されるフォトルミネッセンス蛍光体である。

またフォトルミネッセンス蛍光体は、結晶中にGd (ガドリニウム) を含有することにより、460nm以上の長波長域の励起発光効率を高くすることができる。Gdの含有量の増加により、発光ピーク波長が長波長に移動し全体の発光波長も長波長側にシフトする。すなわち、赤みの強い発光色が必要な場合、Gdの置換量を多くすることで達成できる。一方、Gdが増加すると共に、青色光によるフォトルミネッセンスの発光輝度は低下する傾向にある。さらに、所望に応じてCeに加えTb、Cu、Ag、Au、Fe、Cr、Nd、Dy、Co、Ni、Ti、Eu、およびPr等を含有させることもできる。

また、ガーネット構造を持ったイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体の組成のうち、Alの一部をGaで置換すると、発光波長は短波長側にシフトすることができる。一方、組成のYの一部をGdで置換すると、発光波長が長波長側にシフトすることができる。Yの一部をGdで置換する場合、Gdへの置



換を1割未満にし、且つCeの含有（置換）を0.03から1.0にすることが好ましい。Gdへの置換が2割未満では緑色成分が大きく赤色成分が少なくなるが、Ceの含有量を増やすことで赤色成分を補え、輝度を低下させることなく所望の色調を得ることができる。このような組成にすると蛍光物質自体の温度特性が良好となり発光ダイオードの信頼性を向上させることができる。また、赤色成分を多く有するように調整されたフォトルミネッセンス蛍光体を使用すると、ピンク等の中間色を発光することが可能となり、演色性に優れた半導体装置を形成することができる。

このようなフォトルミネッセンス蛍光体は、Y、Gd、Al、及びCeの原料として酸化物、又は高温で容易に酸化物になる化合物を使用し、それらを化学量論比で十分に混合して原料を得る。又は、Y、Gd、Ceの希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶解液を蔭酸で共沈したものを焼成して得られる共沈酸化物と、酸化アルミニウムとを混合して混合原料を得る。これにフラックスとしてフッ化バリウムやフッ化アンモニウム等のフッ化物を適量混合して坩堝に詰め、空气中1350～1450℃の温度範囲で2～5時間焼成して焼成品を得、つぎに焼成品を水中でボールミルして、洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通すことで得ることができる。

本願発明の半導体装置において、このようなフォトルミネッセンス蛍光体は、2種類以上のセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット蛍光体や他の蛍光体を混合させてもよい。

一方、半導体素子から放出される発光スペクトルが紫外領域や視感度が極めて低い可視光（例えば420nm以下）である場合、前記発光スペクトルの少なくとも一部を吸収し、2以上の発光ピークを持った発光スペクトルを発し、前記発光スペクトルは少なくとも一部が互いに補色となる蛍光である蛍光物質を用いることが好ましい。上記蛍光物質は、補色領域を含む2以上の発光スペクトルのピークを有しているため、蛍光物質自体の色調ズレが極めて小さく半導体素子のバラツキを吸収し、半導体装置の色調ズレを抑制することができる。上記2以上のピークを持った発光スペクトルは、短波長側の発光ピークの半値幅がそれよりも

## 16

長波長側の発光ピークの半値幅よりも狭いことが好ましく、これにより、長波長の成分を比較的容易に取り出すことができると共に演色性の優れた半導体装置とすることができる。また、前記蛍光物質と共に、上記2以上の発光ピーク間に発光ピークをもった別の蛍光物質を用いると、白色を発光可能であると共に所望の  
 5 中間色が高輝度に発光可能な半導体装置が得られる。更に、組成によって少なくとも一部が補色となる2以上の発光スペクトルの強度比が調整されていると、白色領域は少しのずれでも人間の目が敏感に感ずることができるものの、これによって、微調整が可能となる。

具体的蛍光物質として、例えば、少なくともMg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される1種を含むMで代表される元素と、少なくともMn、Fe、Cr、Snから選択される1種を含むM'で代表される元素とを有するEuで附活されたアルカリ土類金属ハロゲンアパタイト蛍光体を用いることができ、量産性良い白色系が高輝度に発光可能な半導体装置が得られる。特に、少なくともMn及び／又はClを含むEuで附活されたアルカリ土類金属ハロゲンアパタイト蛍光体は、  
 10 耐光性や、耐環境性に優れている。また、窒化物半導体から放出された発光スペクトルを効率よく吸収することができる。さらに、白色領域を発光可能であると共に組成によってその領域を調整することができる。また、長波長の紫外領域を吸収して黄色や赤色を高輝度に発光可能である。そのため、演色性に優れた半導体装置とすることができる。なお、アルカリ土類金属ハロゲンアパタイト蛍光体  
 15 例としてアルカリ土類金属クロルアパタイト蛍光体が含まれることは言うまでもない。

前記アルカリ土類金属ハロゲンアパタイト蛍光体において、一般式が  $(M_1 - x - y Eu_x M'_y)_1 (PO_4)_6 Q_2$  など表される場合(ただし、MはMg、Ca、Ba、Sr、Znから選択される少なくとも1種、M'はMn、Fe、  
 20 Cr、Snから選択される少なくとも1種、Qはハロゲン元素のF、Cl、Br、およびIから選択される少なくとも1種、である。 $0.0001 \leq x \leq 0.5$ 、 $0.0001 \leq y \leq 0.5$ である。)、量産性よく混色光が発光可能な半導体装置が得られる。

## 17

また、前記アルカリ土類金属ハロゲンアパタイト蛍光体に加えて、 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$ 、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 、 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}$ 、 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4:\text{Mn}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ から選択される少なくとも1種の蛍光体を含有させると、より詳細な色調を調整可能であると共に比較的簡単な構成で演色性の高い白色光を得ることができる。

上記蛍光体は、次に示す方法で得ることができる。構成元素のリン酸塩酸化物もしくは熱分解によって酸化物などになり得る各種化合物と塩化アンモニウムを所定量秤量し、ボールミル等で混合した後、坩堝に入れ、 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ の還元雰囲気において、 $800^\circ\text{C}$ から $1200^\circ\text{C}$ の温度で3～7時間焼成する。得られた焼成品を湿式で粉碎、篩後、脱水、乾燥してアルカリ土類金属ハロゲンアパタイト蛍光体を得ることができる。

前記 $x$ 値は、第一附活材 $\text{Eu}$ 元素の組成比を示すもので $0.0001 \leq x \leq 0.5$ が好ましく、 $x$ が $0.0001$ 未満では発光輝度が低下し、 $x$ が $0.5$ を越えても濃度消光によって発光輝度が低下する傾向にある。より好ましくは、 $0.005 \leq x \leq 0.4$ 、さらに好ましくは、 $0.01 \leq x \leq 0.2$ である。

また、前記 $y$ 値は、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Sn}$ のうちの少なくとも1種の元素の組成比を示すもので、 $0.0001 \leq y \leq 0.5$ が好ましく、より好ましくは $0.005 \leq y \leq 0.4$ であり、さらに好ましくは $0.01 \leq y \leq 0.3$ である。 $y$ が $0.5$ を越えると濃度消光によって発光輝度が低下する傾向にある。

この蛍光体は紫外線から比較的短波長の可視光（たとえば、主波長が $440\text{nm}$ 以下）の励起により可視光である青色から白色系（たとえば、 $\text{JIS Z 8110}$ の慣用色における白色、或いは系統色名図の基本色となる白色）、および赤色の発光色を示す。

特に、 $365\text{nm}$ 程度の比較的長波長の紫外線によっても効率よく高輝度に発光可能であると共に赤色成分をも十分含むことから、平均演色性指数 $R_a$ が $80$ 以上の良好な演色性を得ることもできる。

また、上記蛍光体は、その組成比を変えることで、青色系～白色系～赤色系に種々変化させ色調を調整することができることが分かる。即ち、MがSrの場合、450nm付近にピークを持つEu<sup>2+</sup>の発光により発光色は青色を発光するが、M'のMnでyの値を大きくするとMnの発光により蛍光体の発光色は青色～白色系～赤色系の発光色を示す。MがCaの場合もEu、Mn量に同様な変化を示すが、MがBaの場合は発光色の変化は少ない。また、本発明に用いられるこの蛍光体は長波長紫外線から比較的短波長可視光（例えば、230nm乃至300nmから400nm乃至425nm）で効率よく励起され、発光色はJIS Z 8110でいうところの基本色名白色の領域に含まれる。なお、この蛍光体は紫外線全域で効率よく励起されることから、短波長紫外線用途使用としても有効に利用されうるものとして期待することができる。

このような蛍光体を用いた半導体装置からは紫外線LEDや紫外線LDで励起された上述の蛍光体のうち、約460nm付近のピークと約580nm付近のピークの2つのピークを持った発光スペクトルを発光することが可能となる。この発光スペクトルは少なくともほぼ460nm付近のスペクトル成分と580nm付近のスペクトル成分を有し互いに補色となる蛍光を発している。この少なくともMn及び／又はClを含むEuで附活されたアルカリ土類金属ハロゲンアパタイト蛍光体に緑色を発光する蛍光体としてSrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Euを加えることによって更に演色性を高めることができる。

さらに、上述の蛍光体は所望に応じてEuに加えTb、Cu、Ag、Au、Cr、Nd、Dy、Co、Ni、Ti、およびPr等を含有させることもできる。

また、本発明で用いられる蛍光物質の粒径は1μm～100μmの範囲が好ましく、より好ましくは10μm～50μmの範囲が好ましく、さらに好ましくは15μm～30μmである。15μmより小さい粒径を有する蛍光物質は、比較的凝集体を形成しやすく、液状樹脂中において密になって沈降されるため、光の透過効率を減少させてしまう。本発明では、このような蛍光物質を有しない蛍光物質を用いることにより蛍光物質による光の隠蔽を抑制し半導体装置の出力を向上させる。また本発明の粒径範囲である蛍光物質は光の吸収率及び変換効率が高

## 19

く且つ励起波長の幅が広い。このように、光学的に優れた特徴を有する大粒径蛍光物質を含有させることにより、半導体素子の主波長周辺の光をも良好に変換し発光することができ、半導体装置の量産性が向上される。

ここで本発明において、蛍光物質の粒径は、体積基準粒度分布曲線により得られる値である。前記体積基準粒度分布曲線は、レーザ回折・散乱法により粒度分布を測定し得られるもので、具体的には、気温25℃、湿度70%の環境下において、濃度が0.05%であるヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液に各物質を分散させ、レーザ回折式粒度分布測定装置（SALD-2000A）により、粒径範囲0.03  $\mu\text{m}$ ～700  $\mu\text{m}$ にて測定し得られたものである。本明細書において、この体積基準粒度分布曲線において積算値が50%のときの粒径値を中心粒径といい、本発明で用いられる蛍光物質の中心粒径は15  $\mu\text{m}$ ～50  $\mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。また、この中心粒径値を有する蛍光物質が頻度高く含有されていることが好ましく、頻度値は20%～50%が好ましい。このように粒径のパラツキが小さい蛍光物質を用いることにより色ムラが抑制され良好な色調を有する半導体装置が得られる。また、蛍光物質は、本発明で用いられる拡散剤と類似の形状を有することが好ましい。本明細書において、類似の形状とは、各粒径の真円との近似程度を表す円形度（円形度＝粒子の投影面積に等しい真円の周囲長さ／粒子の投影の周囲長さ）の値の差が20%未満の場合をいう。これにより、拡散剤による光の拡散と励起された蛍光体からの光が、理想的な状態で混ざり合い、より均一な発光が得られる。

## 実施例

以下、本発明の実施例について説明する。なお、本発明は以下に示す実施例のみに限定されるものではない。

## 25 実施例1.

本発明の半導体装置として、図1に示すような表面実装（SMD）型の半導体装置を形成する。LEDチップは、発光層として単色性発光ピークが可視光である475nmの $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$ 半導体を有する窒化物半導体素子を用いる。より具体的にはLEDチップは、洗浄させたサファイア基板上にTMG（トリメチ

ルガリウム) ガス、TMI (トリメチルインジウム) ガス、窒素ガス及びドーパントガスをキャリアガスと共に流し、MOCVD法で窒化物半導体を成膜させることにより形成させることができる。ドーパントガスとして $\text{SiH}_4$ と $\text{Cp}_2\text{Mg}$ を切り替えることによってn型窒化物半導体やp型窒化物半導体となる層を形成させる。

LEDチップの素子構造としてはサファイア基板上に、アンドープの窒化物半導体であるn型GaN層、Siドープのn型電極が形成されn型コンタクト層となるGaN層、アンドープの窒化物半導体であるn型GaN層、次に発光層を構成するバリア層となるGaN層、井戸層を構成するInGaN層、バリア層となるGaN層を1セットとしGaN層に挟まれたInGaN層を5層積層させた多重量子井戸構造としてある。発光層上にはMgがドープされたp型クラッド層としてAlGaN層、Mgがドープされたp型コンタクト層であるGaN層を順次積層させた構成としてある。(なお、サファイア基板上には低温でGaN層を形成させバッファ層とさせてある。また、p型半導体は、成膜後400℃以上でアニールさせてある。)

エッチングによりサファイア基板上の窒化物半導体に同一面側で、pn各コンタクト層表面を露出させる。各コンタクト層上に、スパッタリング法を用いて正負各台座電極をそれぞれ形成させた。なお、p型窒化物半導体上の全面には金属薄膜を透光性電極として形成させた後に、透光性電極の一部に台座電極を形成させてある。出来上がった半導体ウェハにスクライブラインを引いた後、外力により分割させ、発光主波長が460nmであるLEDチップ(光屈折率2.1)を形成させる。

次に、正及び負からなる一対のリード電極がインサートされて閉じられた金型内に、パッケージ成形体の下面側にあるゲートから熔融された成形用PPC樹脂を流し込み硬化してパッケージを形成する。前記パッケージは、半導体素子を収納可能な凹部を有し、該凹部底面から正及び負のリード電極が一方の主面が露出されるように一体成形されている。尚、このパッケージにおいて、正及び負のリード電極のアウタリード部は、パッケージの接合面の両端部でその接合面に沿っ

## 21

て内側に折り曲げられてなり、その内側に折り曲げられた部分ではんだ付けされるように構成されている。

このように形成されたパッケージの凹部底面に前記LEDチップをエポキシ樹脂にてLEDチップをダイボンドする。ここでダイボンドに用いられる接合部材は特に限定されず、Au-Sn合金や導電性材料が含有された樹脂やガラス等を用いることができる。含有される導電性材料はAgが好ましく、含有量が80%～90%であるAgペーストを用いると放熱性に優れて且つ接合後の応力が小さい半導体装置が得られる。次に、ダイボンドされたLEDチップの各電極と、パッケージ凹部底面から露出された各リード電極とをそれぞれAuワイヤにて電気的導通を取る。本実施例ではワイヤーにて電気的接続を取ったが、各電極とリード電極とを対向させるフリップチップ実装をすることも可能である。

次に、フェニルメチル系シリコン樹脂組成物100wt%（屈折率1.53）に対して、拡散剤として平均粒子径1.0 $\mu$ m、吸油量70ml/100g、である軽質炭酸カルシウム（屈折率1.62）を3wt%含有させ、自転公転ミキサーにて5分間攪拌を行う。次に攪拌処理により生じた熱を冷ますため、30分間放置し樹脂を定温に戻し安定化させる。

このような軽質炭酸カルシウムは、粒子径のバラツキが少なく、前記組成物中においてほぼ均一に分散することができる。また、本実施例で用いられた軽質炭酸カルシウムは、柱状の形状を有し、且つあられ石型（アラゴナイト型）結晶を有している。このような拡散剤は、高い樹脂吸収性能と光拡散性能とを有しており、信頼性および光学特性に優れた発光装置を形成することができる。

軽質炭酸カルシウムは、消石炭を高温にて炭酸ガスと反応させ焼成し、化学的に製造される。このため、純度の低い非晶質石灰石を原料とすることが可能でありコストを低くすることができる。また、設計の自由度が大きく、形状及び粒度をコントロールして、各粒子が均質な拡散剤を得ることができる。

こうして得られた硬化性組成物を前記パッケージ凹部内に、前記凹部の両端部上面と同一平面ラインまで充填させる。最後に、70℃×3時間、及び150℃×1時間熱処理を施す。これにより、前記凹部の両端部上面から中央部にかけて

ほぼ左右対称の放物線状に凹みを有する発光面が得られる。

また、前記硬化性組成物の硬化物からなる封止部材は、前記拡散剤の含有量の多い第一の層と、前記第一の層より前記拡散剤の含有量の少ないもしくは含有していない第二の層との2層に分離しており、前記LEDチップの表面は前記第一の層にて被覆されている。これにより、LEDチップから発光される光を効率良く外部へ取り出すことができると共に均一な発光が得られる。前記第一の層は、前記凹部の底面から前記LEDチップの表面にかけて連続して形成されていることが好ましく、これにより、発光面の形状を滑らかな凹部とすることができる。

このようにして得られた半導体装置は、光度500mcd、光出力4mWであり、更に良好な指向特性が得られる。また、高温保管試験(100℃)、高温高湿保管試験(80℃、85%RH)、低温保管試験(-40℃)において、出力の低下はほとんどみられず、高い信頼性を有するといえる。

#### 比較例1.

比較のために、拡散剤を用いない以外は実施例1と同様にして半導体装置を形成する。このようにして得られた比較例1の半導体装置は、タック性を有する封止部材表面と前記凹部の両端部上面とがほぼ同一平面ラインである。このため、封止部材の表面に異物が付着し、外観上および光学特性上に悪影響が生じる。また、前記封止部材表面の信頼性を損なわないように実装することは非常に困難である。また、この比較例の半導体装置の光度及び光出力を測定すると、実施例1の半導体装置と比較して光度および光出力はともに5%低下する。

#### 比較例2.

比較のために、拡散剤を有しない硬化性組成物を前記パッケージ凹部内に、実施例1よりも少なく充填する以外は、実施例1と同様にして半導体装置を形成する。このようにして得られた比較例2の半導体装置は、各半導体装置間において封止部材の膜厚にバラツキが生じる。このため、各半導体装置間において光度および光出力がさまざまとなる。

#### 実施例2.

封止部材に蛍光物質を含有させる以外は、実施例1と同様にして半導体装置を



形成する。

5 蛍光物質は、Y、Gd、Ceの希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶解液を蔭酸で共沈させ、これを焼成して得られる共沈酸化物と、酸化アルミニウムとを混合して混合原料を得る。さらにフラックスとしてフッ化バリウムを混合した後坩堝に詰め、空气中1400℃の温度で3時間焼成することにより焼成品が得られる。焼成品を水中でボールミルして、洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通して、中心粒径が22μmである $(Y_{0.995}Gd_{0.005})_{2.750}Al_5O_{12} : Ce_{0.250}$  蛍光物質を形成する。

10 上記シリコーン樹脂組成物（屈折率1.53）に、上記蛍光物質（屈折率1.84）5.5wt%、及び拡散剤として平均粒子径2.0μm、吸油量70ml/100gである軽質炭酸カルシウム（屈折率1.62）を3wt%含有させ、自転公転ミキサーにて5分間攪拌を行う。次に攪拌処理により生じた熱を冷ますため、30分間放置し樹脂を定温に戻し安定化させる。こうして得られた硬化性組成物を前記パッケージ凹部内に、前記凹部の両端部上面と同一平面ラインまで  
15 充填させる。最後に、70℃×2時間、及び150℃×1時間熱処理を施す。これにより、前記凹部の両端部上面から中央部にかけてほぼ左右対称の放物線状に凹みを有する発光面が得られる。

また、本実施例の封止部材は、前記蛍光物質を有する色変換層と、前記拡散剤の含有量の多い第一の層と、前記第一の層より前記拡散剤の含有量の少ないもしくは含有していない第二の層との、3層に分離しており、前記LEDチップの表面は前記色変換層と第一の層の2層にて被覆されている。これにより、LEDチップから発光される光の一部が色変換層にて効率よく波長変換され、前記第一の層にて前記LEDチップから発光される光と変換後の光とを良好に混合分散することができる。このように、混色分散を発光面から離れた箇所にて行うことにより、  
20 光の均一性が向上される。また、色変換層とLEDチップとの屈折率差（0.26）は、前記色変換層と第一の層との屈折率差（0.22）と近似のため、光を効率良く外部へ取り出すことができる。前記色変換層および第一の層は、前記凹部の底面から前記LEDチップの表面にかけて連続して形成されていることが  
25

好ましく、これにより、発光面の形状を滑らかな凹部とすることができる。また各層は、それぞれ均一な膜厚を有することが好ましい。

- 5 このようにして得られた色変換型半導体装置は、光度500mcd、光出力4mWであり、更に良好な指向特性が得られる。また、高温保管試験(100℃)、高温高湿保管試験(80℃、85%RH)、低温保管試験(-40℃)において、出力の低下はほとんどみられず、高い信頼性を有するといえる。またCIE色度座標における色度の3σは0.0099であり、色バラツキが非常に少ない半導体装置が得られる。

### 実施例3

- 10 蛍光物質として、発光素子の波長を吸収し黄緑色に発光する $Y_3(A_{10.8}Ga_{0.2})_5O_{12}:Ce$ と、前記発光素子の波長を吸収し赤色に発光する $(Sr_{0.679}Ca_{0.291}Eu_{0.03})_2Si_5N_8$ とを使用する以外は、実施例2と同様にして発光ダイオードを形成すると、さらに演色性に優れた発光ダイオードが得られる。

### 15 実施例4.

蛍光物質として、組成式が $(Y_{0.995}Gd_{0.005})_{2.750}Al_5O_{12}:Ce_{0.250}$  蛍光物質を用いる以外は、実施例2と同様にして発光ダイオードを形成すると、さらに演色性に優れた発光ダイオードが得られる。

### 実施例5

- 20 蛍光物質として、中心粒径が約4μmである $Y_{2.965}Al_{5.15}O_{12}:Ce_{0.035}$ と中心粒径が約8μmである $(Y_{0.98}Gd_{0.02})_{2.965}Al_{5.15}O_{12}:Ce_{0.15}$ とを1:1に混合した混合蛍光体を用いる以外は、実施例2と同様にして発光ダイオードを形成するとさらに均一性および演色性に優れ輝度の高い発光ダイオードが得られる。このように、同じ励起光により励起され同系色でありながら微妙に異なる波長の光を発光する2種類の蛍光物質を用いることにより、発光色の調整幅を広げることができる。また、前記2種類の蛍光物質は、それぞれ異なる中心粒径値を有しているので、これらの相互作用により好ましく分散することができ、発光色の均一性を高めることができる。また、本実施例で用いた蛍光物質の如く、Gdの置換量の少ないYAG系蛍
- 25

光体は、温度特性に優れているため、長時間の使用においても高輝度に発光することが可能である。

#### 実施例 6

主波長が 464 nm である LED チップを用い、蛍光物質として中心粒径が約 8 μm である  $(Y_{0.95}Gd_{0.05})_{2.850}Al_{5.15}O_{12} : Ce_{0.15}$  を用いる以外は、実施例 2 と同様にして発光ダイオードを形成すると、さらに均一性および演色性に優れ輝度の高い発光ダイオードが得られる。

#### 実施例 7

主波長が 466 nm である LED チップを用い、蛍光物質として中心粒径が約 8 μm である  $(Y_{0.90}Gd_{0.1})_{2.850}Al_{5.15}O_{12} : Ce_{0.15}$  を用いる以外は、実施例 2 と同様にして発光ダイオードを形成すると、さらに均一性および演色性に優れ輝度の高い発光ダイオードが得られる。

#### 実施例 8

拡散剤として平均粒子径が 5 μm、吸油量 32 ml / 100 g である重質炭酸カルシウム（屈折率 1.57）を用いる。実施例 1 と同様の膜厚の封止部材を得るためには、重質炭酸カルシウムの含有量は、フェニルメチル系シリコーン樹脂組成物 100 wt %（屈折率 1.53）に対して 3 wt % 必要となり、実施例 1 と比較すると若干光取り出し効率が低下する。

このような重質炭酸カルシウムは、採掘した石灰石をそのまま粉砕・分級したものをを用いる。このため、純度の高い結晶質石灰石を原料として用いることが好ましい。

#### 実施例 9.

拡散剤として、炭酸カルシウムとリン酸系化合物の反応物である多孔質炭酸カルシウムを用いる。実施例 1 と同様の膜厚を有する封止部材を形成するには、フェニルメチル系シリコーン樹脂組成物 100 wt %（屈折率 1.53）に対して 3 wt % となり、少ない含有量で所望とする発光ダイオードが得られる。

本実施例における多孔質炭酸カルシウムは、原料の炭酸カルシウムにリン酸系化合物を反応させ、多孔質化したものである。

## 26

原料として用いられる炭酸カルシウムは、特に限定されず、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム等、種々のものを用いることができる。また、粒子の大きさ、形状、分散状態、結晶形、炭酸カルシウム中の不純物の程度等も特に限定されない。

- 5       また、使用するリン酸系化合物は、用いる炭酸カルシウムとの反応性が良好であることが好ましく、可溶性リン酸系化合物が好ましい。可溶性リン酸系化合物としては、例えば $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{K}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)\text{PO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 等が挙げられる。使用するリン酸系化合物は、1種類に限定されず、2種以上を併用してもよい。

10       実施例10.

樹脂組成物としてジメチルシロキサン系シリコーン樹脂組成物を使用する以外は、実施例1と同様にして発光ダイオードを形成すると、実施例1と同様の効果が得られるが、実施例1と比較して封止部材の硬化前と硬化後における体積減少率は低くなる。

15       実施例11

- LEDチップの各電極上にAuバンプを形成し、超音波接合にてパッケージ凹部底面から露出された各リード電極とそれぞれ電気的導通を取る、フリップチップ実装を行う以外は、実施例1と同様にして発光ダイオードを形成すると、実施例3と同様の硬化が得られる他、発光面側に光を遮断するワイヤーが存在しないため、さらに均一な発光が得られる。また、LEDチップとリード電極との接合にエポキシ樹脂等の耐光性および耐熱性に弱い部材を使用せず、金属のみにて接合するため、大電流を投下した際においても高い信頼性を維持することができる。
- 20

25       産業状の利用の可能性

以上のように、本発明の半導体装置は、熱安定性の高い親水性主鎖と疎水性主鎖からなるポリマー樹脂を用い、これと共に光拡散作用と共に前記ポリマー樹脂の体積を熱硬化過程において減少させることが可能な拡散剤を用いて封止部材を

形成することにより、高い信頼性を有し且つ良好な光学特性を有する半導体装置を量産性良く得ることができる。また、大電流を投下しても劣化することなく信頼性を維持することも可能であり、信頼性が高く且つ照明と同等の明るさを発光することが可能な半導体装置を提供でき、産業上の利用価値は極めて高い。

## 請 求 の 範 囲

1. 半導体素子と、該半導体素子が収納された凹部を有するパッケージと、前記凹部内に充填された封止部材と、を有する半導体装置であって、
- 5 前記封止部材は、親水性主鎖と疎水性側鎖とを有する透光性ポリマー樹脂と、少なくとも前記ポリマー樹脂を吸収することが可能な拡散剤と、を必須成分とする硬化性組成物の硬化物であることを特徴とする半導体装置。
2. 前記封止部材の硬度は、5 shore (A) ~ 80 shore (D)であることを特徴とする請求項1記載の半導体装置。
- 10 3. 前記封止部材の上面は、端部から中央部にかけて放物線状の凹みを有することを特徴とする請求項1乃至2記載の半導体装置。
4. 前記拡散剤は、針状もしくは柱状形状であることを特徴とする請求項1乃至3記載の半導体装置。
5. 前記拡散剤は、あられ石型結晶であることを特徴とする請求項1乃至4記載の半導体装置。
- 15 6. 前記拡散剤は、平均粒子径値が0.1  $\mu\text{m}$  ~ 5.0  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1乃至5記載の半導体装置。
7. 前記拡散剤の屈折率は、前記発光素子の屈折率より低く且つ前記透光性ポリマー樹脂の屈折率より高いことを特徴とする請求項1乃至6記載の半導体装置。
- 20 8. 前記封止部材は、前記半導体素子側から前記拡散剤の含有量の多い第一の層と前記第一の層より前記拡散剤の含有量の少ない第二の層とを有し、前記発光素子の表面は前記第一の層にてほぼ被覆されていることを特徴とする請求項1乃至7記載の半導体装置。
9. 前記封止部材は、発光素子から発光される光の少なくとも一部を吸収し異なる波長を有する光を発光することが可能な蛍光物質を含有していることを特徴とする請求項1乃至8記載の半導体装置。
- 25 10. 前記蛍光物質の屈折率は、前記発光素子の屈折率より低く且つ前記拡散剤の屈折率より高いことを特徴とする請求項9記載の半導体装置。

1 1. 前記蛍光物質と前記発光素子との屈折率差は、前記蛍光物質と前記拡散剤との屈折率差とほぼ等しいことを特徴とする請求項 9 乃至 1 0 記載の半導体装置。

5 1 2. 前記封止部材は、前記発光素子と前記第一の層との間に前記蛍光物質を含有する色変換層を有することを特徴とする 9 乃至 1 1 記載の半導体装置。

1 3. 半導体素子と、該半導体素子を収納することが可能な凹部を有するパッケージと、前記凹部内に充填された封止部材と、を有する半導体装置の形成方法であって、

10 親水性主鎖と疎水性側鎖とを有する透光性ポリマー樹脂と該透光性ポリマー樹脂を吸収することが可能な拡散剤とを必須成分とする硬化性組成物液を調整する第一の工程と、

前記硬化性組成物液を前記パッケージの凹部内にパッケージ上面とほぼ同一平面のラインまで注入する第二の工程と、

15 熱処理を施し前記硬化性組成物液を硬化させる第 3 の工程と、  
を有することを特徴とする半導体装置の形成方法。

1/3

図 1 A

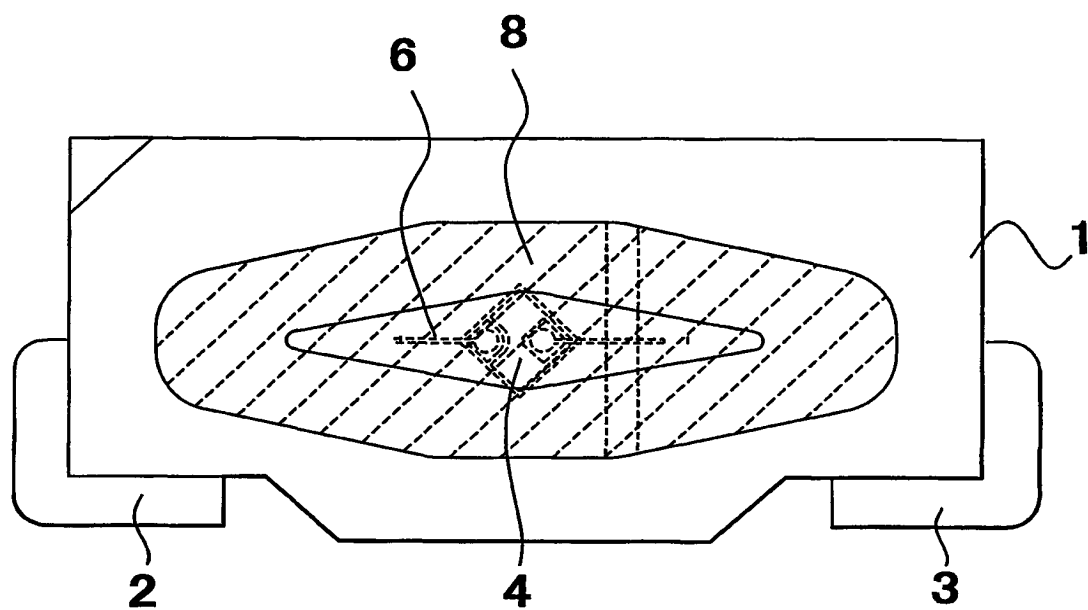
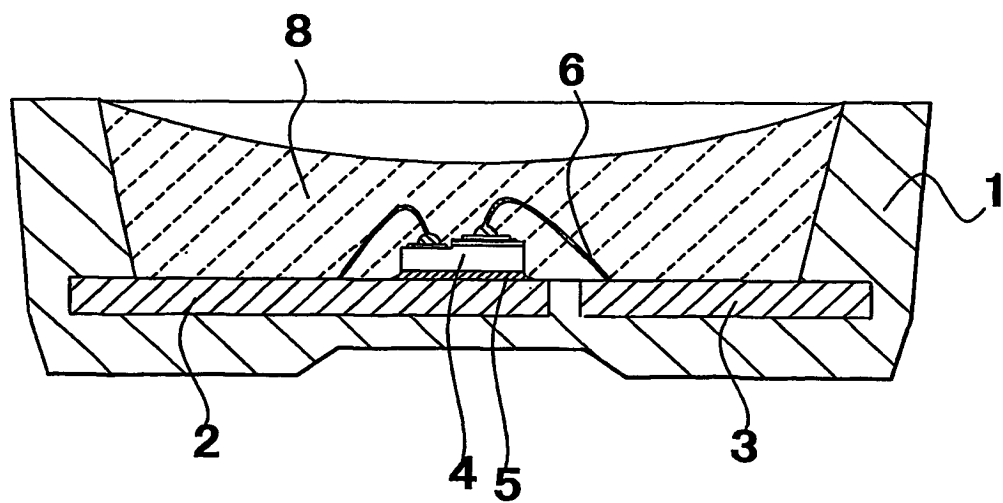


図 1 B





2/3

図 2 A

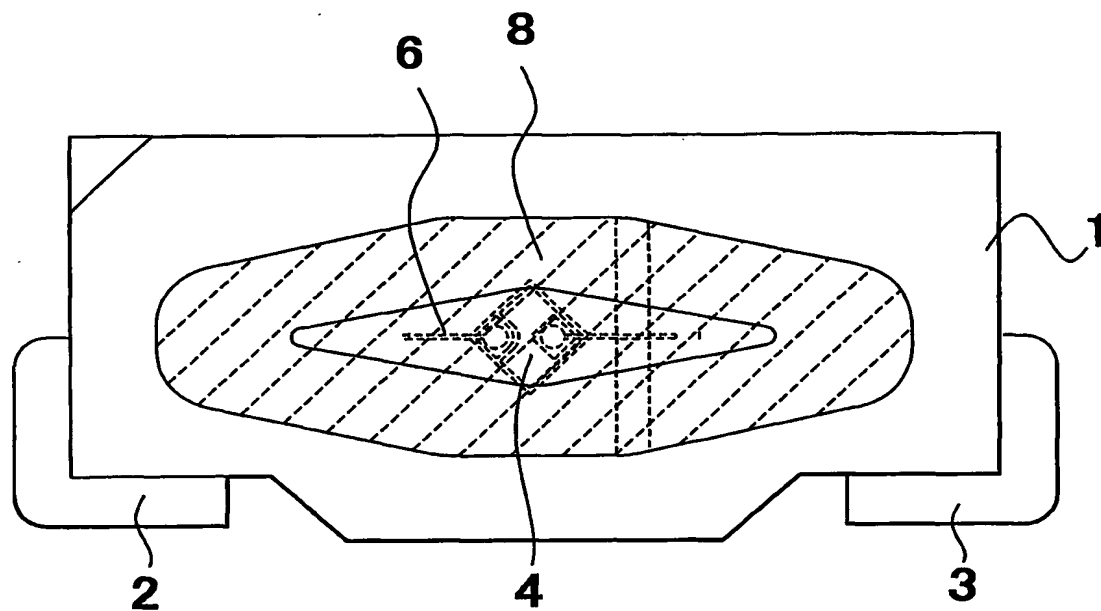
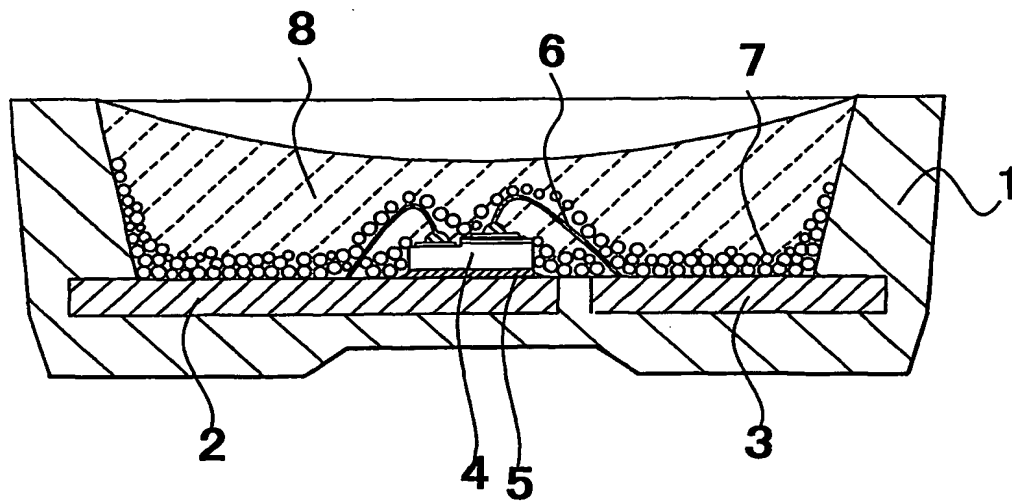
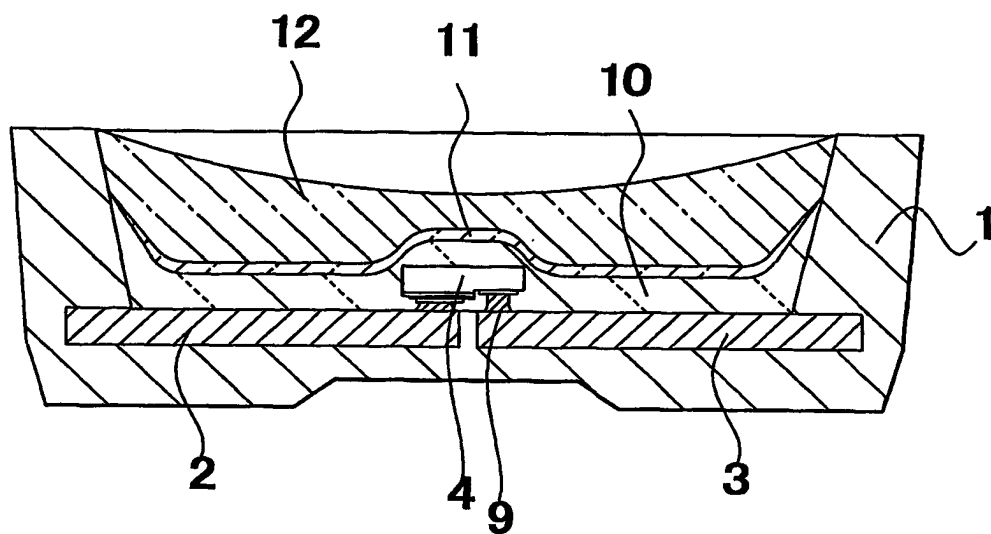


図 2 B



3/3

図 3



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06176

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> H01L33/00, H01L23/29, C08L101/12, C08K3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> H01L33/00, H01L23/28-23/31, C08L1/00-101/14,  
C08K3/00-13/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1965-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 93/25611 A1 (Merck Patent GmbH), 23 December, 1993 (23.12.93), Full text; all drawings & DE 4219287 A1 & EP 644914 A & JP 7-507823 A & US 5618872 A1 & AT 186061 T & KR 263796 B	1-13
Y	JP 5-29650 A (Sharp Corp.), 05 February, 1993 (05.02.93), Fig. 8 (Family: none)	1-13
Y	JP 7-176795 A (Rohm Co., Ltd.), 14 July, 1995 (14.07.95), Fig. 4 (Family: none)	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
01 October, 2002 (01.10.02)Date of mailing of the international search report  
22 October, 2002 (22.10.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06176

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-74561 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 16 March, 1999 (16.03.99), Figs. 2, 3 (Family: none)	1-13
Y	JP 2000-150966 A (Matsushita Electronics Corp.), 30 May, 2000 (30.05.00), Fig. 3 (Family: none)	9-12
A	JP 2000-349347 A (Sanken Electric Co., Ltd.), 15 December, 2000 (15.12.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-13
A	JP 2000-349346 A (Sanken Electric Co., Ltd.), 15 December, 2000 (15.12.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-13
A	JP 11-74424 A (Nitto Denko Corp.), 16 March, 1999 (16.03.99), Full text; all drawings (Family: none)	1-13
A	JP 6-111612 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 22 April, 1994 (22.04.94), Full text; all drawings (Family: none)	1-13
A	JP 6-345970 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 20 December, 1994 (20.12.94), Full text; all drawings (Family: none)	1-13

BEST AVAILABLE COPY

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L33/00, H01L23/29,  
C08L101/12, C08K3/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L33/00, H01L23/28-23/31,  
C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1965-1996  
日本国公開実用新案公報 1971-2002  
日本国実用新案登録公報 1996-2002  
日本国登録実用新案公報 1994-2002

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 93/25611 A1 (MERCK PATENT GMBH) 1993. 12. 23 & DE 4219287 A1 & EP 644914 A 全文全図 & JP 7-507823 A & US 5618872 A1 & AT 186061 T & KR 263796 B	1-13
Y	JP 5-29650 A (シャープ株式会社) 1993. 02. 05 (ファミリーなし) 図8	1-13
Y	JP 7-176795 A (ローム株式会社) 1995. 07. 14 (ファミリーなし) 図4	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 10. 02

国際調査報告の発送日

22.10.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

近藤 幸浩

2K

8422

電話番号 03-3581-1101 内線 3253

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-74561 A (日亜化学工業株式会社) (ファミリーなし) 図2, 図3 1999. 03. 16	1-13
Y	JP 2000-150966 A(松下電子工業株式会社) (ファミリーなし) 図3 2000. 05. 30	9-12
A	JP 2000-349347 A(サンケン電気株式会社) (ファミリーなし) 全文全図 2000. 12. 15	1-13
A	JP 2000-349346 A(サンケン電気株式会社) (ファミリーなし) 全文全図 2000. 12. 15	1-13
A	JP 11-74424 A (日東電工株式会社) (ファミリーなし) 全文全図 1999. 03. 16	1-13
A	JP 6-111612 A (住友化学工業株式会社) (ファミリーなし) 全文全図 1994. 04. 22	1-13
A	JP 6-345970 A (信越化学工業株式会社) (ファミリーなし) 全文全図 1994. 12. 20	1-13

BEST AVAILABLE COPY